

PRZEDMIOT: KOROZJA I OCHRONA PRZED KOROZJĄ
ĆWICZENIA LABORATORYJNE

Temat ćwiczenia:

OGNIWA GALWANICZNE

Cel ćwiczenia

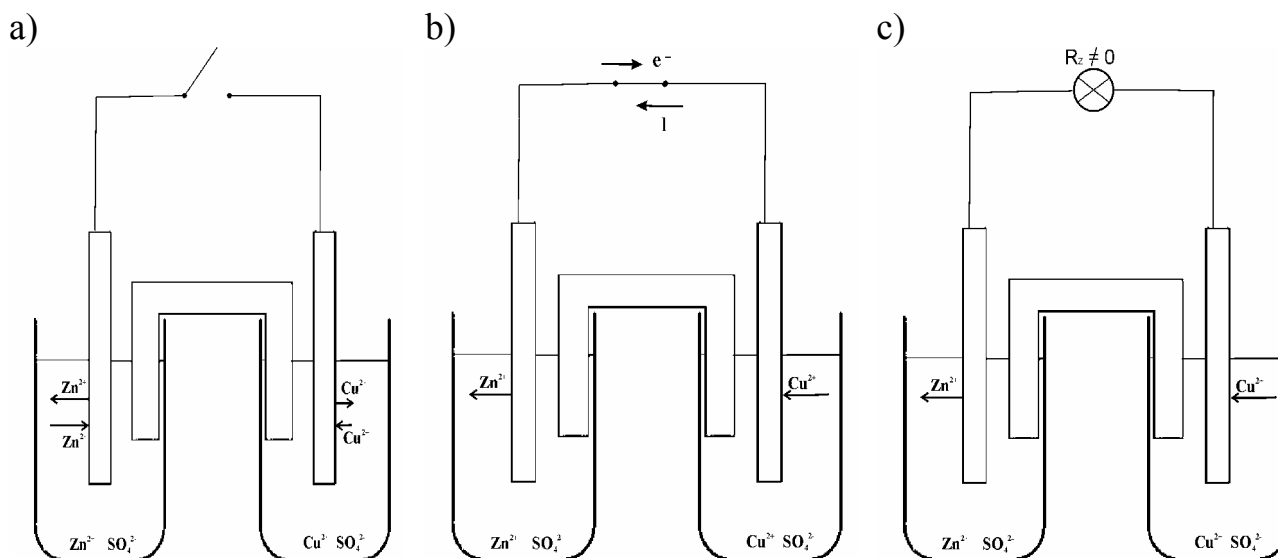
Poznanie budowy, zasady działania i pracy ogniw galwanicznych oraz metod pomiaru potencjału elektrodowego. Zapoznanie się ze zjawiskiem polaryzacji w ogniwie Daniella: $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 || \text{CuSO}_4 | \text{Cu}$.

Wstęp

Ogniwo galwaniczne dostarcza energię elektryczną w następstwie procesów utleniania i redukcji zachodzących w półogniwach.

Przykładem ogniwa galwanicznego jest *ogniwo Daniella*.

Ogniwo Daniella składa się z dwóch naczyń zawierających roztwory ZnSO_4 i CuSO_4 , z zanurzonymi w nich elektrodami: cynkową i miedzianą.



Rys.1. Ogniwo Daniella: a) nie pracujące ogniwo, b) pracujące ogniwo, c) pracujące ogniwo zasilające odbiornik.

Elektroda cynkowa jest w ogniwie anodą, a elektroda miedziana – katodą. Jeśli połączymy elektrody przewodnikiem, wówczas popłynie prąd elektryczny. Prąd płynie od katody do anody.

Cynk, który ma niższy potencjał, utlenia się i przechodzi w stan jonowy ładując się ujemnie: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}$, natomiast miedź będąca metalem szlachetnym o wyższym potencjale standardowym ładuje się dodatnio: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}$.

Schematycznie ogniwo Daniella można przedstawić w sposób następujący:



Roztwory te połączone są ze sobą kluczem elektrolitycznym. Klucz elektrolityczny jest to rurka szklana w kształcie litery U napełniona stężonym wodnym roztworem KCl lub KNO_3 zmieszanym z żelem agar-agar, który uniemożliwia wypłynięcie roztworu. Klucz elektrolityczny umożliwia ruch jonów, ale roztwory nie ulegają wymieszaniu.

W wyniku tego procesu elektroda cynkowa (anoda) będzie się stopniowo roztwarzała, a na elektrodzie miedzianej (katodzie) będzie się osadzać miedź.

Potencjał elektrody cynkowej równy jest: $E_{\text{Zn}} = E_{\text{Zn}}^{\circ} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln C_{\text{Zn}^{2+}}$,

Potencjał elektrody miedzianej równy jest: $E_{\text{Cu}} = E_{\text{Cu}}^{\circ} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln C_{\text{Cu}^{2+}}$,

gdzie:

E – potencjał elektrody (V),

E° – potencjał standardowy elektrody (V),

R – stała gazowa ($8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$),

T – temperatura (K),

n – wartościowość kationu metalu,

F – stała Faraday'a ($96484 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$),

C – stężenie molowe ($\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$).

Siła elektromotoryczna ogniwa Daniella równa się różnicy potencjałów elektrody dodatniej i ujemnej:

$$SEM = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} = E_{\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Zn}}^{\circ} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{C_{\text{Cu}^{2+}}}{C_{\text{Zn}^{2+}}} = E_{\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Zn}}^{\circ} + 2,303 \frac{R \cdot T}{2F} \log \frac{C_{\text{Cu}^{2+}}}{C_{\text{Zn}^{2+}}}$$

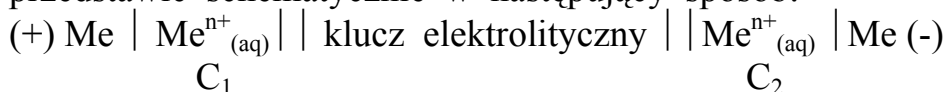
W przypadku gdy stężenia Zn^{2+} i Cu^{2+} są sobie równe, wówczas:

$$SEM^{\circ} = E_{\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Zn}}^{\circ}$$

gdzie:

SEM° - standardowa siła elektromotoryczna ogniwa Daniella.

Ogniwo stężeniowe jest zbudowane z dwóch jednakowych elektrod, zanurzonych do roztworów o różnych stężeniach. Ogniwo takie można przedstawić schematycznie w następujący sposób:



Siła elektromotoryczna tego ogniwa równa się różnicy potencjałów:

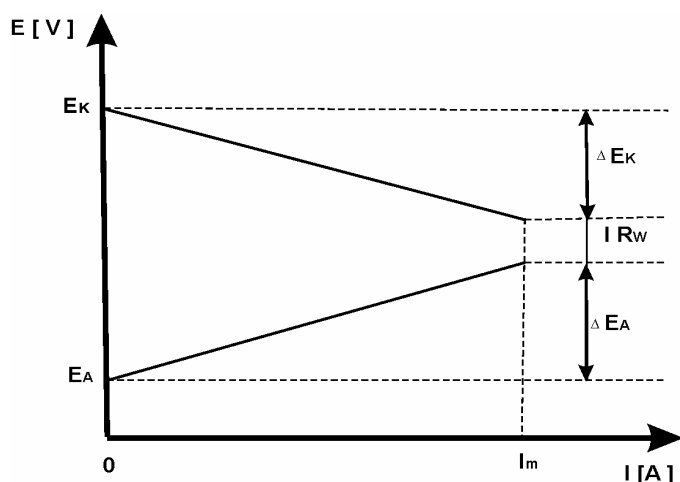
$$SEM = E_1 - E_2$$

$$E_1 = E^o + 2,303 \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \log C_1$$

$$E_2 = E^o + 2,303 \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \log C_2$$

$$SEM = 2,303 \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \log \frac{C_1}{C_2}$$

W trakcie pracy ogniwa zachodzi zjawisko zmiany potencjału elektrod zwane *zjawiskiem polaryzacji*. Graficznym przedstawieniem tego zjawiska są wykresy Evansa. Przedstawiają one krzywe polaryzacji, czyli zmiany potencjału anody i katody w funkcji przepływającego przez ogniwo prądu.



Rys.2. Wykres Evansa.

Ilustracja zjawiska polaryzacji w ogniwie pracującym.

ΔE_k - polaryzacja katody,

ΔE_A - polaryzacja anody,

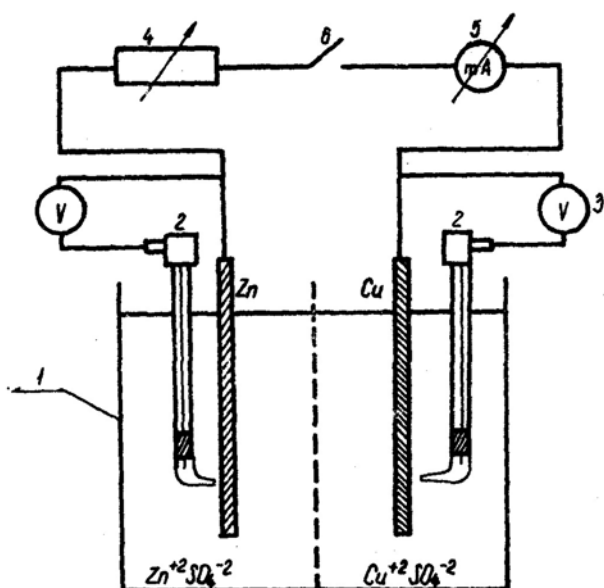
I_m - natężenie prądu.

Anoda staje się bardziej elektrododatnia (bardziej szlachetna), a katoda - bardziej elektroujemna (bardziej aktywna).

Gdy rezystancja układu będzie bliska zeru, wtedy potencjały elektrod prawie wyrównają się osiągając wartość potencjału mieszanego E_m , któremu odpowiada I_m płynący w układzie.

Polaryzacja hamuje pracę ogniwa, czyli zmniejsza prędkość procesów elektrodowych.

Dane doświadczalne wykazują, że polaryzacja elektrod przebiega z początku procesu korozji bardzo szybko, później znacznie wolniej, a wreszcie bardzo słabo, aż do zaniku.



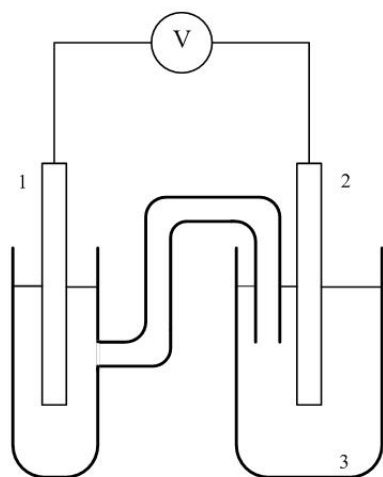
Rys.3. Schemat układu do badania polaryzacji ogniwa Daniella: 1 – ogniwo Daniella, 2 – elektroda odniesienia (kalomelowa), 3 – miliwoltomierz wysokooporowy, 4 – opornik dekadowy, 5 – miliamperomierz, 6 – wyłącznik.

Przebieg ćwiczenia

Przyrządy i odczynniki: woltomierz, 2 elektrody miedziane, 2 elektrody cynkowe, 2 elektrody kalomelowe nasycone, klucz elektrolityczny, naczynka pomiarowe, termometr, papier ścierny, aceton, roztwory: CuSO_4 i ZnSO_4 o stężeniach: $1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$; $0,1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$; $0,01 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$; $0,001 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$.

Część 1: Oznaczanie potencjału elektrody.

Oznaczyć potencjał elektrody przez pomiar SEM ogniwa zbudowanego z badanej elektrody oraz elektrody odniesienia (elektrody kalomelowej) – rys.4.



Rys.4. Schemat układu do oznaczenia potencjału elektrody:

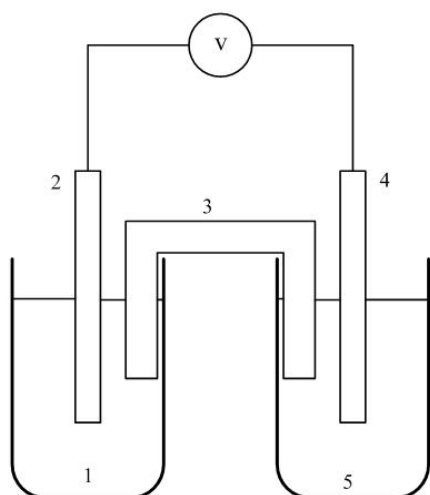
1 – elektroda kalomelowa zanurzona do nasyconego roztworu KCl, 2 – badana elektroda (Zn/Cu), 3 – roztwór elektrolitu ($\text{ZnSO}_4/\text{CuSO}_4$), do którego zanurzona jest elektroda badana.

Wykonanie doświadczenia:

1. Elektrody badane oczyścić papierem ściernym, opłukać wodą, odtłuścić acetonem i osuszyć.
2. Przygotować ogniwo według rys.4. kolejno dla elektrody cynkowej i miedzianej.
3. Zmierzyć wartość SEM.
4. Zmierzyć temperaturę.
5. Wyniki zapisać w tabeli:

Lp	półogniwo Me/Me^{n+}	temperatura	SEM zmierzona wzgl. NEK	$E_{\text{obl.}} \text{ względem NEK}$	$E_{\text{obl.}} \text{ ze wzoru Nernsta}$
		$^{\circ}\text{C}$	V	V	V

Część 2: Oznaczenie SEM ogniw chemicznych.



Rys.5. Schemat ogniwa chemicznego:
1 – roztwór CuSO_4 , 2 – elektroda Cu, 3 – klucz elektrolityczny, 4 – elektroda Zn, 5 – roztwór ZnSO_4

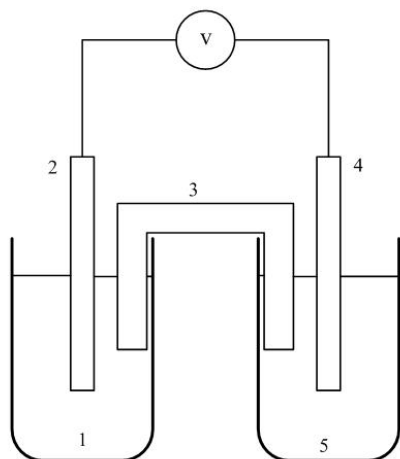
Wykonanie doświadczenia:

6. Przygotować ogniwo chemiczne według rys.5.
7. Zmierzyć wartość SEM. Wyniki zapisać w tabeli:

Lp	półogniwo I Me/Me^{n+}	półogniwo II Me/Me^{n+}	SEM zmierzona	SEM obliczone
			V	V

8. Przedstawić za pomocą schematu ogniwo chemiczne.
9. Opisać równaniami chemicznymi procesy zachodzące na katodzie i anodzie. Wskazać kierunek przepływu elektronów w ogniwach.

Część 3: Oznaczenie SEM ogniwa stężeniowych.



Rys. 6. Schemat ogniwa stężeniowego:
1,5 – roztwory elektrolitu ($\text{ZnSO}_4/\text{CuSO}_4$), 3 –
klucz elektrolityczny, 2,4 – elektrody badane
(Zn/Cu)

Wykonanie doświadczenia:

10. Przygotować ogniwo stężeniowe według rys.6.
11. Zmierzyć wartość SEM. Wyniki zapisać w tabeli:

Lp	półogniwo I Me/Me^{n+}	półogniwo II Me/Me^{n+}	SEM _{zmierzona}	SEM _{obliczone}
			V	V

12. Przedstawić za pomocą schematu ogniwo stężeniowe.
13. Opisać równaniami chemicznymi procesy zachodzące na katodzie i anodzie.
Wskazać kierunek przepływu elektronów w ogniwach.

Część 4: Badanie zjawiska polaryzacji.

14. Zmontować układ pomiarowy zgodnie ze schematem (rys.3).
15. Oczyszczyć elektrody cynkową i miedzianą papierem ściernym, opłukać wodą, odtłuścić acetonem i wysuszyć.
16. Do jednej części naczynka galwanicznego nalać 1 – molowy roztwór CuSO_4 , a do drugiego 1 – molowy roztwór ZnSO_4 .
17. Oczyszczone elektrody zanurzyć do roztworów własnych soli.
18. Zmierzyć potencjał katody i anody względem elektrody odniesienia (elektrody kalomelowej) – wyłącznik (6) jest rozwarty. Różnica między potencjałem katody i anody jest siłą elektromotoryczną ogniwa (SEM).
19. Ustawić pokrętkę opornika dekadowego w położeniu maksymalnym (opór największy). Zamknąć przełącznik (6).
20. Zmniejszając wartość oporu opornika dekadowego zwiększać natężenie prądu płynącego przez ogniwo co 1mA.

Wielkość prądu wskazuje miliamperomierz (5).Wartość potencjału katody i anody odczytywać po 5 minutach przepływu prądu o danym natężeniu.

21.Pomiary prowadzić aż do zmniejszenia oporu opornika dekadowego do 0 ($R_z = 0 \Omega$).

22.Otrzymane wyniki umieścić w tabeli:

	Wartość oporu zewnętrznego R_z	Potencjał katody - Cu E_K	Potencjał anody - Zn E_A	Natężenie prądu w ogniwie I	Szybkość utleniania V_{kor}	
	Ω	V	V	mA	$g/mm^2 \cdot doba$	mm/rok
1	∞			0		
2						
3						
	0					

23.Wartości potencjałów elektrod wyliczyć względem elektrody kalomelowej, wiedząc, że jej potencjał wynosi:

$$E_{kal} = 0,242 - 7,6 \cdot 10^{-4} (t - 25) \quad [V]$$

gdzie: t – temperatura pomiaru [$^{\circ}C$]

24.Sporządzić wykres: $E = f(I)$ w ogniwie oraz schemat zestawu pomiarowego.

25.W sprawozdaniu należy określić prąd płynący w ogniwie krótkozwartym (maksymalna wartość prądu płynąca przez ogniwo przy $R_z = 0$) i korzystając z prawa Faradaya określić szybkość roztwarzania cynku w g/mm^2 dobę i mm/rok.

Przy obliczaniu szybkości roztwarzania w mm/rok konieczna jest znajomość powierzchni cynku, która jest zanurzona do roztworu $ZnSO_4$.

$$V_r = k \cdot \frac{I_r}{S} = \frac{I_r \cdot M_{Zn} \cdot 3600 \cdot 24}{F \cdot z \cdot S} \quad \left[\frac{g}{m^2 \cdot doba} \right]$$

gdzie:

I_r – natężenie prądu płynącego e krótkozwartym ogniwie Daniella [A]

S – pole powierzchni anody [m^2]

k – równoważnik elektrochemiczny metalu $\left[\frac{g}{A \cdot h} \right]$

M_{Zn} – masa atomowa metalu (Zn) $\left[\frac{g}{mol} \right]$

F – stała Faradaya $\left[96500 \frac{C}{mol} \right]$

z – wartościowość jonu metalu

Zagadnienia kontrolne

1. Potencjał elektrody, potencjał standardowy.
2. Elektrody odniesienia: wodorowa, kalomelowa.
3. Rodzaje ogniw galwanicznych, ogniwo Daniella.
4. Równanie Nernsta.
5. Siła elektromotoryczna ogniwa.
6. Zjawisko polaryzacji.
7. Przyczyny polaryzacji.
8. Pojęcie nadnapięcia.
9. Szybkość utleniania i redukcji w ogniwie.

Literatura

1. Z.Jabłoński, Ćwiczenia laboratoryjne i rachunkowe z chemii ogólnej i technicznej, Skrypt Politechniki Szczecińskiej, Szczecin 1984,
2. A. Śliwy, Obliczenia chemiczne, PWN Warszawa 1973,
3. E.Jagodzińska, Ćwiczenia laboratoryjne z chemii ogólnej, Skrypt Politechniki Szczecińskiej, Szczecin 1999,
4. M.Kamiński, Ćwiczenia laboratoryjne z chemii ogólnej, Warszawa 1978,
5. J.Baszkiewicz, M.Kamiński, Podstawy korozji materiałów, Warszawa 1997.